

Électrooxydation du mesoerythritol sur platine, modifié ou non par des adatoms, en milieu acide

A. Cherqaoui¹, M. El M. Chbihi¹, D. Takky¹, K.B. Kokoh²,
J.-M. Leger² et C. Lamy²*

¹ Laboratoire de Chimie-Physique, Faculté des Sciences Ben M'Sik,
Université Hassan II, Casablanca, Maroc

² UMR 6503 du CNRS, Equipe Electrocatalyse, Université de Poitiers,
40 avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers cedex, France

* Correspondance et tirés-à-part.

RÉSUMÉ

L'oxydation électrocatalytique du mésoérythrytol a été étudiée en milieu acide HClO₄ 0,1 M sur le platine modifié ou non par des adatoms métalliques. Les études préliminaires réalisées par voltammétrie cyclique montrent que l'érythritol est très peu réactif sur le platine seul. La modification de la surface de l'électrode par dépôt en sous-tension d'adatoms de plomb et de thallium permet d'augmenter les densités de courant. Les électrolyses prolongées sont réalisées à l'aide d'un programme à trois paliers de potentiel et pour différentes valeurs de potentiel d'oxydation. Les analyses chromatographiques montrent que les produits d'oxydation sont l'érythrose, l'érythrose et l'acide érythronique. D'autre part l'oxydation de l'érythritol sur le platine modifié par des adatoms de thallium conduit à une production sélective d'érythrose.

Mots-clés : érythritol, platine, oxydation électrocatalytique, adatoms.

ABSTRACT

The electrocatalytic oxidation of meso-erythritol has been studied in 0.1 M HClO₄ on platinum and on adatoms modified platinum. Preliminary investigations by cyclic voltammetry showed that erythritol was not reactive on a Pt electrode. Underpotential deposition of lead or thallium adatoms at platinum allowed to increase significantly the current densities. Long-time electrolyses were carried out using a three potential plateau program with different values of the oxidation potentials. Chromatographic analyses showed that the oxidation of erythritol led mainly to erythrose, erythrose and to erythronic acid. Otherwise, electrolysis of erythritol on a Pt-Tl modified electrode orientated selectively the distribution of the reaction products towards the formation of erythrose.

Keywords : erythritol, platinum, electrocatalytic oxidation, adatoms.

Électrooxydation du mésoérythritol sur platine

1. INTRODUCTION

L'érythritol est un composé organique abondant dans les fruits et les champignons. Par fermentation enzymatique, il peut être produit à partir du saccharose, du glucose et de l'amidon [1,2]. L'érythritol est également un polyol qui a un faible pouvoir sucrant et est très peu calorique (1,2 kJ/g). Malgré ses nombreuses applications éventuelles dans la chimie des polymères, en chimie fine ou dans la préparation d'intermédiaires pharmaceutiques, l'érythritol a fait l'objet de très peu d'études en chimie et encore moins en Electrochimie. En effet, le comportement électrochimique de l'érythritol comparé à celui d'autres polyols a été étudié par Enea et Ango sur des électrodes de platine et d'or en milieu alcalin [3]. Ils ont montré que l'adsorption et l'oxydation des polyols sur l'or a lieu à des potentiels plus positifs que sur le platine. Ils rapportent aussi que les densités de courant des pics d'oxydation augmentent avec le nombre de groupements hydroxyles adjacents jusqu'à $n_{OH} \leq 4$. Les auteurs ont également montré que les propriétés stéréochimiques des polyols influent sur leur électrooxydation. En faisant varier plusieurs paramètres voltamétriques, ils concluent que l'oxydation électrocatalytique des polyols est principalement contrôlée par un phénomène de diffusion. Lorsqu'une électrode de nickel est couverte d'oxyhydroxydes l'arrangement stéréochimique des groupements OH du polyol influent très peu sur son processus d'oxydation [4]. Plus récemment, Hamelin et al. ont étudié par voltammétrie cyclique le comportement électrochimique de quatre alcools polyhydriques (éthylène glycol, glycol, mésoérythritol et D-mannitol) sur sept différents monocristaux d'or [5]. Ils ont remarqué que le mésoérythritol s'oxyde faiblement en milieu acide perchlorique $HClO_4$ 0,1M par comparaison au glycérol et au mannitol. Cette oxydation, traduite par de faibles densités de courant, se manifeste bien avant l'oxydation même de la surface de l'électrode d'or. En ce qui concerne les produits résultant de l'oxydation du mésoérythritol, la voie enzymatique conduit à sa transformation en L-érythrose optiquement pur à plus de 99 % [1]. D'autre part, l'alcool propargylique a servi à

synthétiser du DL-érythrose par couplage d'une cis- et d'une trans-hydroxylation stéréospécifique [6].

Ce travail avait pour but l'étude de l'oxydation électrocatalytique du mésoérythritol en milieu acide sur des électrodes de platine modifiées ou non par des adatoms métalliques. Une étude exhaustive de paramètres voltamétriques a permis de déterminer les conditions optimales d'électrolyses prolongées afin d'obtenir une distribution sélective des produits de réaction. Au cours de chaque expérience d'électrolyse, la disparition du réactif mésoérythritol et l'apparition des produits d'oxydation ont été suivies par chromatographie liquide en comparant leur temps de rétention à ceux de références du commerce. En fin de réaction, les solutions électrolytiques sont neutralisées, lyophilisées puis silylées (pour diminuer leur très grande polarité) afin d'identifier les produits formés par couplage CG-SM.

2. METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

2.1. Voltammétrie cyclique et électrolyse

Les expériences voltamétriques ont été réalisées dans une cellule conventionnelle en Pyrex à trois électrodes. L'électrode de platine est une microsphère obtenue par fusion d'un fil métallique de 0,5 mm de diamètre (Johnson Matthey, de qualité "Specpure"). Elle a une surface active de 0,15 cm². La contre électrode est une plaque de carbone vitreux et une électrode au sulfate mercurieux (ESM) sert d'électrode de référence. Les voltammogrammes sont enregistrés sur un appareillage composé d'un générateur continu de potentiel (Wenking MSV 87), d'un potentiostat (Wenking LB75L) et d'une table traçante X-Y (ABB Metrawatt SE790).

Les électrolyses ont été menées dans une cellule à épuisement en Pyrex. Elle est constituée de deux compartiments identiques (volume de 30 cm³ pour chaque compartiment) séparés par une membrane échangeuse d'ions (Nafion® 423). L'électrode de travail est une grille de platine (« Specpure » de Johnson Matthey)

ayant une surface active de 40 cm^2 . La contre electrode est du **carbone** vitreux et l'**électrode de référence** est en sulfate **mercureux** (ESM). **Néanmoins** pour plus de **clarté**, toutes les **valeurs** de potentiel d'tlectrode sont **données** dans l'**échelle ERH** (Electrode **Réversible** à **Hydrogène**).

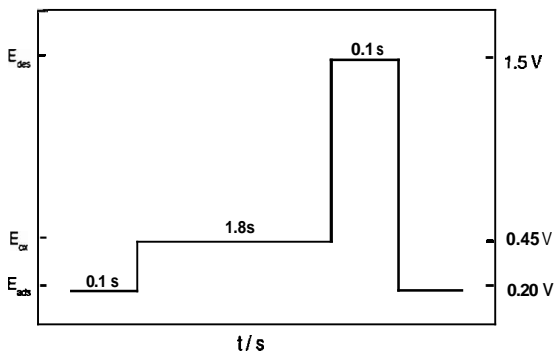


Figure 1 : Programme de potentiel établi pour réaliser des électrolyses prolongées de l'krythritol.

Les électrolyses sont réalisées à partir d'un dispositif **électronique** comprenant un **générateur** de tension « **Arbitrary Waveform Generator** » (HP 33120A) **couplé** à un potentiostat (**Wenking Model HP 88**). Un programme de potentiel est **élaboré** sous environnement windows^m à **partir** du logiciel « **Benchlink** » (HP **Benchlink/Arb**) puis **transféré** au **générateur** de tension. L'acquisition des **données**, tels que le potentiel appliqué, la **densité** de courant et la **quantité d'électricité**, se **fait** par l'**intermédiaire** d'un micro-ordinateur **équipé** d'une interface **AD/DA** (Keithley **DAS 20**) et du logiciel **Viewdac** **développé** par Keithley. Ce montage **s'utilise généralement** pour des **électrolyses** à potentiel programme, tel est le cas dans ce travail. En effet, dans la **majorité** des **cas**, à potentiel **fixe** le courant d'oxydation **décroit** rapidement et tend à **s'annuler** à cause de la diminution en concentration du

réactif mais surtout à cause d'espèces générées et adsorbées irréversiblement sur l'électrocatalyseur. Il est donc nécessaire de réactiver *in situ* l'électrode au moyen d'une impulsion à potentiel très positif. Ce palier de potentiel de désorption (E_{des}) est de très courte durée pour éviter toute réaction parasite. Mais dans certains cas l'électrolyse nécessite également un temps d'adsorption de l'espèce électroactive (comme par exemple sur le platine) ou d'adatoms métalliques à un potentiel d'adsorption E_{ads} [7,8]. Le potentiel d'oxydation de la molécule, E_m est fixé à partir des résultats voltammétriques et la durée de ce palier varie en fonction de l'espèce considérée (Fig. 1).

2.2. Analyses chromatographiques

L'analyse des produits de réaction est réalisée par chromatographie liquide (CLHP). L'appareillage, Knauer, comporte une pompe isocratique et une colonne Cchangeuse d'ions HPX-87 H (Bio-Rad) placée dans une enceinte thermostatée. La phase stationnaire de la colonne est une résine Cchangeuse de cations de copolymère divinylbenzène-styrène sulfoné. La séparation se fait à la fois par exclusion d'ions et par partage. Avec ce type de colonne en milieu acide, les acides organiques se séparent par ordre de pK_a croissant. L'éluant est une solution diluée d'acide sulfurique ($5 \cdot 10^{-3}$ M) circulant à un débit de $0,6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ et la boucle d'injection est de $10 \mu\text{L}$. Après séparation à température ambiante, les produits d'électrolyse subissent une double détection à l'aide d'un détecteur U.V. (longueur d'onde de travail : $\lambda = 210 \text{ nm}$) et d'un réfractomètre différentiel. Les chromatogrammes sont enregistrés et traités sur un intégrateur double voie (Merck D-2500). La détermination de la nature des produits organiques se fait par comparaison de leur temps de rétention avec ceux des produits purs de référence injectés dans les mêmes conditions. L'analyse par CLHP des polyols est difficile compte tenu de leur faible volatilité, de leur haute polarité et de leur instabilité thermique.

Pour ce faire, nous effectuons une dérivation chimique par triméthylsilylation. La procédure employée est celle décrite par Sweeley et al. [9]. Les échantillons sont ensuite injectés en mode split sur un chromatographe Varian équipé d'une colonne capillaire DB-5 95 % diméthyl 5 % diphenyl polysiloxane, d'une longueur de 30 m, de diamètre 0,253 mm et d'une épaisseur de film de 0,25 μm . Un spectromètre de masse, de type ITS 40 de Finnigan Matt, est relié à la sortie du chromatographe en phase gazeuse. La méthode d'ionisation est l'impact électronique (70 eV).

Le schéma 1 montre les formules des produits issus de l'oxydation de l'érythritol.

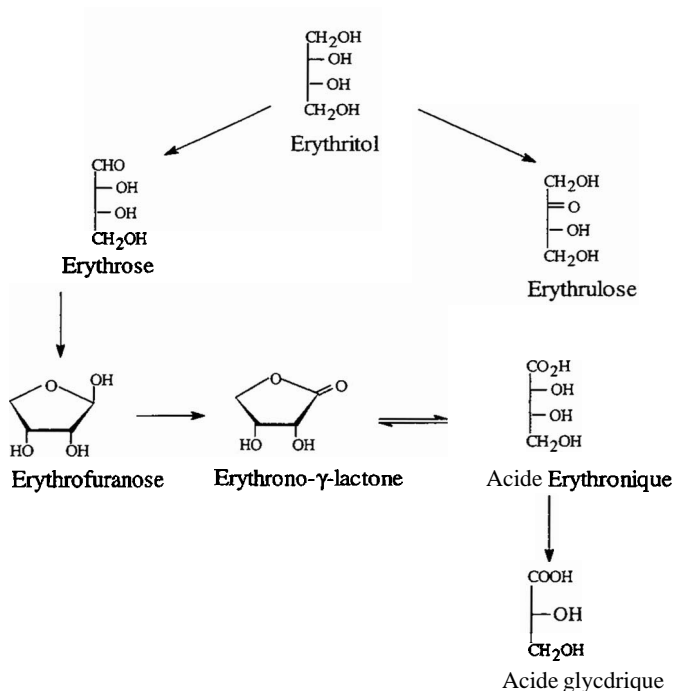


Schéma 1 : Principaux produits détectés lors des analyses chromatographiques.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. Réactivité de l'érythritol en milieu acide

3.1.1 Oxydation de l'érythritol sur le platine

Le voltammogramme du platine en milieu HClO_4 0,1 M, enregistré à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, à température ambiante et en présence de l'érythritol 5.10^{-2} M est illustré sur la figure 2. Lors de la variation positive de potentiel, l'oxydation débute vers 0,4 V(ERH), et présente deux pics d'oxydation. Le premier pic voltammétrique, noté A, est observé à 0,78 V(ERH) ($j_{\text{max}} = 0,32 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$). L'oxydation diminue lorsque la surface du platine commence à se recouvrir d'oxydes [10]. Une deuxième vague d'oxydation (notée B) est observée à partir de 1,05 V(ERH) et s'étend jusqu'au dégagement d'oxygène. Lors de la variation négative du potentiel et après la réduction de la surface de l'électrode, il apparaît un troisième pic d'oxydation C dont le maximum se situe à 0,6 V(ERH) avec une densité de courant $j_{\text{max}} = 0,15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

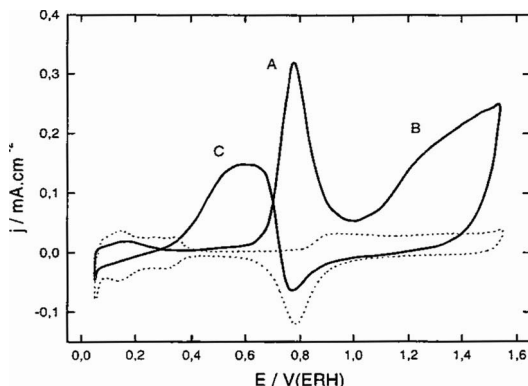


Figure 2 : Voltammogrammes du platine enregistrés en milieu acide perchlorique HClO_4 0,1 M, à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et à température ambiante (21°C). (.....) en absence d'érythritol ; (—) et avec $1.5.10^{-2} \text{ M}$.

3.1.2. Effet des adatoms

La reactivite electrochimique de l'erythritol en milieu aqueux est tres faible eu egard aux courants d'oxydation obtenus. L'utilisation de certains metaux deposes en sous-tension sur le platine (adatoms), comme par exemple les systemes Pt-Pb, R-Tl..., a pour résultat essentiel d'augmenter sensiblement les densités de courant. Cette activite electrocatalytique est generalement consecutive a la prevention de la formation de certains intermediaires connus comme poisons du platine [11-14]. C'est dans cet esprit qu'a ete entreprise cette partie de ce travail consacree a l'effet promoteur des adatoms sur l'oxydation de l'erythritol. Les dépôts en sous-tension sont realises a partir de solutions de sels metalliques ($\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ et $\text{Tl}(\text{ClO}_4)_3$) a des concentrations inferieures a $5 \cdot 10^{-4}$ M. L'effet promoteur des adatoms de thallium et de plomb vis-a-vis de l'oxydation electrocatalytique de l'erythritol est optimal pour des concentrations respectives de $5 \cdot 10^{-4}$ M et 10^{-4} M (Figure 3).

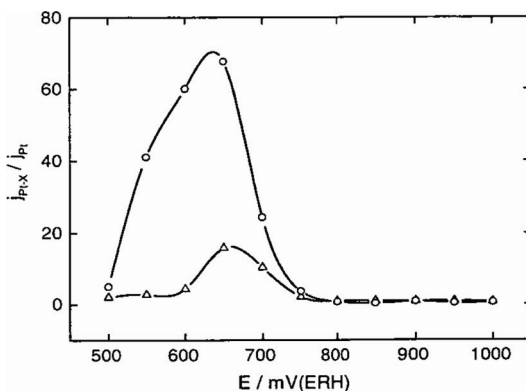


Figure 3 : Oxydation electrocatalytique de l'erythritol $2 \cdot 10^{-2}$ M sur le platine modifié par des adatoms en milieu acide HClO_4 , 0,1 M. Variation des rapports $j_{Pb,X} / j_{Pt}$ en fonction du potentiel: Tl (Δ); Pb (o).

3.2. Electrolyse de l'érythritol

3.2.1. Oxydation de l'érythritol sur une électrode de platine

L'électrolyse de l'érythritol 2.10^{-2} M sur le platine en milieu acide $HClO_4$ 0,1 M a été réalisée à différents potentiels d'électrode (0,45, 0,6 et 0,8 V(ERH)) à l'aide du programme de potentiel de la Figure 1. Chaque expérience a duré 4 heures au cours desquelles nous avons analysé par chromatographie la solution électrolytique et mesuré les différentes quantités d'électricité mises en jeu ainsi que la variation du courant moyen. Les analyses des solutions Electrolytiques montrent que l'oxydation de l'érythritol conduit à l'érythrose, l'érythrulose et à l'acide érythrannique en équilibre avec sa γ -lactone. (Tableau I). Des traces de dioxyde de carbone ont été détectées. Une étude *in situ* par spectroscopie IR de réflexion confirme que l'adsorption de l'érythritol sur Pt est dissociative et produit du CO adsorbé qui se transforme ensuite en CO_2 [15].

Tableau I : Oxydation électrocatalytique de l'érythritol 2.10^{-2} M sur le platine en milieu perchlorique à différents potentiels d'électrode.

				Sélectivité (%)		
E_{OX} / V	Rendement Faradique (%)	Q_{OX} / C	N_{exp}	érythrose	érythrulose	Acide érythrannique
0,45	32	45,7	2,5	11	3	47
0,6	41	52,6	2,2	27	9	27
0,8	36	86	4,2	17	19	14

3.2.2. Electrolyse sur l'électrode de platine modifiée par des adatoms de plomb et de thallium

Pour mettre en évidence l'effet électrocatalytique des adatoms sur l'oxydation de l'érythritol, des électrolyses prolongées ont été menées sur les systèmes Pt-Pb et Pt-Tl, en milieu $HClO_4$ 0,1 M et avec une concentration de 2.10^{-2} M en érythritol.

Après 4 heures d'oxydation, les analyses chromatographiques et coulométriques montrent que le rendement Faradique est de l'ordre de 70 % sur Pt-Tl contre 27 % sur Pt-Pb. L'ensemble des résultats présentés sur le Tableau II montre également que la modification de la surface du platine par des adatoms de thallium contribue à une transformation sélective de l'érythritol en érythrose. D'autre part, la présence d'adatoms de plomb améliore la distribution des produits de réaction par rapport au platine non modifié. Néanmoins la réaction conduit également à des produits de coupure de liaison carbone-carbone (l'acide glycérique par exemple).

Tableau II : Oxydation électrocatalytique de l'érythritol $2 \cdot 10^{-2}$ M en milieu perchlorique sur le platine modifié par des adatoms de plomb (à $5 \cdot 10^{-4}$ M, $E = 0,65$ V(ERH)) et de thallium (à 10^{-4} M, $E = 0,60$ V(ERH)).

Electrode	Rendement Faradique (%)	Nombre d'électrons expérimental (n_{exp})	Sélectivité (%)			
			érythrose	Erythrose	Acide érythronique	Acide glycérique
Pt-Pb	27	4,3	7	4	33	5
Pt-Tl	70	3,2	0	74	22	0

4. CONCLUSION

Les études préliminaires par voltammétrie cyclique ont confirmé que l'érythritol est très peu réactif en milieu acide sur platine. Par contre, le dépôt en sous-tension d'adatoms métalliques (Pb et Tl) a permis d'améliorer de façon significative l'activité du platine qui se manifeste par l'accroissement des densités de courant et aussi par un décalage des pics d'oxydation vers les potentiels les plus négatifs. Lors des électrolyses à potentiel programmé, il a été démontré que le potentiel d'électrode est un paramètre de sélectivité de la réaction électrochimique. Ainsi, l'oxydation de l'érythritol est plus sélective vis-à-vis de l'acide érythronique pour un potentiel d'oxydation situé au début du pic d'oxydation de l'érythritol (0,45 V(ERH)).

La présence d'adatoms métalliques présentant un effet électrocatalytique (Pb, Tl) à la surface du platine en milieu acide a permis de mettre en évidence une distribution significative des produits d'oxydation de l'érythritol. Le plomb n'a pas d'effet sensible sur l'orientation de la réaction d'oxydation. Par contre la présence d'adatoms de thallium à la surface de l'électrode conduit à une sélectivité élevée vis-à-vis de l'érythrose (74 %) qui n'est formé qu'en très faible quantité sur le platine seul et sur le platine modifié par le plomb.

RÉFÉRENCES

- 1 Roper H, Goosens J., (1993), Erythritol, a new raw material for food and non-food applications, *Starch/Stärke* 45,400-405.
- 2 Aoki M. A. Y., Pastore G. M, Park Y. K., (1993), Microbial transformation of sucrose and glucose to erythritol, *Biotech. Lett.*, 15,383-388.
- 3 Enea O, Ango J. P., (1989), Molecular structure effects in electrocatalysis-I. Oxidation of polyols (C₂-C₆) on Pt and Au electrodes, *Electrochim. Acta* 34,391-397.
- 4 Enea O., (1990), Molecular structure effects in electrocatalysis-II. Oxidation of D-glucose and linear polyols on Ni electrodes, *Electrochim. Acta*, 35,375-378.
- 5 Hamelin A., Ho Y., Chang S.-C., Gao X., Weaver M. J., (1992), Surface crystallographic dependence of voltammetric oxidation of polyhydric alcohols and related systems at monocrystalline gold-acidic aqueous interfaces, *Langmuir*, 8,975-981.
- 6 Sonogashira K., Nakagawa M., (1972), Total syntheses of carbohydrates. II. DL-erythrose and DL-threose, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 45,2616-2620.
- 7 Belgsir E. M., Bouhier E., Essis Yei H., Kokoh K. B., Beden B., Huser H., Léger J.-M., Lamy C., (1991), Electrosynthesis in aqueous medium : a kinetic study of

- the electrocatalytic oxidation of oxygenated organic molecules, *Electrochim. Acta* 36, 115711164.
- 8 Kokoh K. B., **Parpot P.**, Belgsir E. M., **Léger J.-M.**, **Beden B.**, **Lamy C.**, (1993), Selective oxidation of D-gluconic acid on platinum and lead **adatoms** modified platinum electrodes in alkaline medium, *Electrochim. Acta*, 38, 1359-1365.
 - 9 Sweeley C.C. ; **Bentley R.**, **Makita M.**, Wells W.W., (1963), Gas-liquid chromatography of trimethylsilyl derivatives of sugars and related substances, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85,2497-2507.
 - 10 **Angerstein-Kozłowska H.**, **Conway B. E.**, **Bamett B.**, **Mozota J.**, (1979), The role of ion adsorption in surface oxide formation and reduction at noble metals: general features of the surface process, *J. Electroanal. Chem.*, 100, 417-446.
 - 11 Sakamoto M., Takamura K., (1982), Catalytic oxidation of biological components on platinum electrodes modified by adsorbed metals. Anodic oxidation of glucose, *Bioelectrochem. and Bioenerg.*, 9,571-582.
 - 12 **Kokkinidis G.**, **Xonoglou N.**, (1985), Comparative study of the electrocatalytic influence of underpotential heavy metal **adatoms** on the anodic oxidation of monosaccharides on Pt in acid solutions, *Bioelectrochem. and Bioenerg.*, 14, 375-387.
 - 13 **Beden B.**, **Léger J.-M.**, **Lamy C.**, (1992), *Modern Aspects of Electrochemistry*, J. O'M. **Bockris**, R. E. White and B. E. **Conway** (Eds.), Plenum Press, New York, Vol. 22, p. 97.
 - 14 Kokoh K. B., **Léger J.-M.**, **Beden B.**, **Lamy C.**, (1992), « On line » chromatographic analysis of the products resulting from the electrocatalytic oxidation of D-glucose on Pt, Au and **adatoms** modified Pt electrodes : Part I. Acid and neutral media, *Electrochim. Acta*, 37, 1333-1342.
 - 15 Cherqaoui A., Takky D., Kokoh K.B., **Hahn F.**, Belgsir E.M., **Léger J.-M.**, **Lamy C.**, Electrooxidation of **mesoerythritol** on platinum in acid medium : analysis of the reaction products, *J. Electroanal. Chem.*, **soumis**.